

Artigo

Quantificação de Ânions Inorgânicos em Regiões Antropizadas do Rio Tapajós, no Estado do Pará, Brasil

Vieira, A. L. L.; Vasconcelos, A. A.*; Faial, K. C. F.; Carneiro, B. S.; Taube, P. S.; Pedroso, I. C. G. B.; do Sacramento, J. A. A. S.; Lopes, R. B.; Fiala, M. A.; Azevedo, M. M. R.

Rev. Virtual Quim., 2021, 13 (2), no prelo. Data de publicação na Web: 3 de Fevereiro de 2021

<http://rvq.sbq.org.br>

Quantification of Inorganic Anions in Anthropized Regions of the Tapajós River in The State of Pará, Brazil

Abstract: The objective of this study was to quantify nitrate, chloride, sulfate, and phosphate in 36 samples of water from the Tapajós River, in the state of Pará. The analysis was performed using liquid chromatography with ion exchange, mean recovery values for anions NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} and PO_4^{3-} were respectively 91.99%; 96.46%; 98.22% and 89.36%. The mean concentrations of the respective anions were 0.113 mg L⁻¹; 5.88 mg L⁻¹; 0.516 mg L⁻¹ and 0.214 mg L⁻¹. The quantified parameters were sufficient to show the potential contamination at the sampling sites, either by the dumping of domestic sewage or by leaching of chemicals fixed in the soil, mainly in more distant regions. The intense movement of vessels in the region, for the transportation of cargo and passengers, can also influence the levels found. The measured parameters distinguished the sampling regions, being possible the mapping of river by the anions presence, the influence of each quantified ion to explain the dispersion of samples is $\text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$.

Keywords: Water; pollution; inorganic anions.

Resumo

O objetivo deste estudo foi quantificar nitrato, cloreto, sulfato e fosfato em 36 amostras de água do rio Tapajós, no estado do Pará. A análise foi realizada por cromatografia líquida com troca iônica; os valores médios de recuperação dos ânions NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} foram respectivamente 91,99%; 96,46%; 98,22% e 89,36%. As concentrações médias dos respectivos ânions foram de 0,113 mg L⁻¹; 5,88 mg L⁻¹; 0,516 mg L⁻¹ e 0,214 mg L⁻¹. Os parâmetros quantificados foram suficientes para mostrar a potencial contaminação nos locais de amostragem, tanto pelo despejo de esgoto doméstico quanto pela lixiviação de produtos químicos fixados no solo, principalmente em regiões mais distantes. O intenso movimento de embarcações na região, para o transporte de carga e passageiros, também pode influenciar os níveis encontrados. Os parâmetros quantificados puderam distinguir as regiões amostradas, sendo efetivos para o mapeamento da contaminação do rio pela presença dos ânions nas regiões de coleta, a influência de cada ânion quantificado para explicar a dispersão das amostras é $\text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$.

Palavras-chave: Água; poluição; ânions inorgânicos

* Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Biodiversidade e Florestas, Campus Tapajós, CEP 68035-110, Santarém-PA, Brasil.

 arthur.vasconcelos@ufopa.edu.br
DOI: [10.21577/1984-6835.20210006](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20210006)

Quantificação de Ânions Inorgânicos em Regiões Antropizadas do Rio Tapajós, no Estado do Pará, Brasil

André L. L. Vieira,^a Arthur A. Vasconcelos,^{a*}  Kelson C. F. Faial,^b Bruno S. Carneiro,^b Paulo S. Taube,^a Ilze C. G. B. Pedroso,^a José A. A. S. do Sacramento,^a Ruy B. Lopes,^c Marcos A. Fiala,^d Márcia M. R. Azevedo^a

^a Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Biodiversidade e Florestas. Campus Tapajós, CEP 68035-110, Santarém-PA, Brasil.

^b Instituto Evandro Chagas, Seção de Meio Ambiente. BR 316 Km 7, CEP 67030-000, Ananindeua-PA, Brasil.

^c Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Ciência e Tecnologia das Águas, Campus Tapajós, CEP 68035-110, Santarém-PA, Brasil.

^d Faculdade Maurício de Nassau, Tv. Quintino Bocaiúva 1808, CEP 66035-190, Belém-PA, Brasil.

*arthur.vasconcelos@ufopa.edu.br

Recebido em 5 de Fevereiro de 2020. Aceito para publicação em 18 de Dezembro de 2020.

1. Introdução

2. Material e Métodos

2.1 Coleta e preparo de amostras

2.2 Análise cromatográfica

2.3 Análise estatística

3. Resultados e Discussão

4. Conclusão

1. Introdução

A investigação dos indicadores de qualidade é de vital importância para avaliar o comportamento das espécies químicas que podem agredir o meio ambiente e a saúde humana. No Brasil, o alto custo dos serviços e instalação de saneamento básico, o tratamento adequado de efluentes industriais e a crescente demanda de água potável e para uso doméstico / industrial assumiram formas incomuns da exploração de fontes de água de superfície, especialmente por pessoas sem o conhecimento necessário^{1,2} a exemplo de ocorrências nos estados do Paraná³, Bahia^{4,5} e São Paulo.⁶

Os poluentes inorgânicos na forma de íons devem ser monitorados, haja vista sua capacidade de fácil dispersão em ambientes aquáticos, podendo entrar em contato direto com diversos animais. Estes poluentes podem ser catiônicos e aniônicos, dentre os poluentes catiônicos, destaca-se o As, que pode existir na forma de As^{+3} e As^{+5} , o qual possui ocorrência natural e que a exposição pode causar câncer ou lesões dérmicas. Destaca-se também o selênio, cuja presença na forma de Se^{+4} , caso ingerido em excesso é prejudicial ao organismo humano.⁷ Outros cátions que podem causar problemas no SNC, problemas de crescimento e até a morte inclui o Hg^{+2} , Cd^{+2} e Ag^{+} .⁸

Outros poluentes iônicos inorgânicos de importante quantificação em água são os aniônicos, destacando-se o nitrato, que resulta do processo de oxidação do nitrogênio disponível, sendo um indicador da descarga de esgoto distante no corpo de água, além disso também incluem o uso de fertilizantes nas áreas rurais, que podem atingir os cursos de água, especialmente nos meses mais úmidos, bem como os processos de decomposição e oxidação de compostos orgânicos devido à infiltração de esgoto de fossas sépticas e tubulações defeituosas.^{3,5}

Em relação às áreas rurais, essa contaminação por compostos nitrogenados levou a uma maior difusão da prática de fertirrigação.⁷ A perda de nitrogênio nas áreas agrícolas ocorre principalmente devido à lixiviação do excesso de nitrato da zona onde são encontradas as raízes das plantas, seguindo para corpos d'água superficiais e subterrâneos. A heterogeneidade geológica do local de plantio é um dos principais fatores que podem afetar o processo de perda de nitrogênio das áreas agrícolas.⁸ Cada vez mais corpos d'água de áreas urbanas têm sido objeto de estudo, uma vez que apresentam maior carga poluidora que as áreas rurais.⁹

O nitrato pode sofrer um processo de redução no ambiente aquático, reduzido por bactérias, tornando-se a forma de nitrito (NO_2^-) que é a causa da metemoglobinemia, uma doença causada pela oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} presente na hemoglobina, formando a metemoglobina, tornando a célula incapaz de transportar oxigênio molecular através do sangue.¹⁰ O teor de nitrato também é recomendado pela Norma Administrativa nº 2.914 do Ministério da Saúde, outros órgãos reguladores de outros países preocupam-se com o problema de sua presença em corpos d'água, como a União Europeia e a Organização Mundial da Saúde, que estabelece 50 ppm para água potável, enquanto a FDA nos Estados Unidos estabelece 10 ppm como padrão.¹¹

Vários autores estudaram a questão do nitrato em corpos d'água, seja na superfície ou no subsolo, sendo os principais destaques a criação de modelos para explicar a relação entre a presença de nitrato e a topografia da região e os fatores biogeoquímicos,¹² o efeito da presença de nitrato em regiões aquáticas com alta concentração de minerais argilosos, do efeito de ações antrópicas na presença de compostos e íons de nitrogênio nos corpos d'água e no mapeamento da presença de nitrogênio reduzido nas águas subterrâneas. A legislação Brasileira, nos termos da Resolução

CONAMA nº 357, preconiza o valor máximo permitido (VMP) para este íon em águas doces no valor de 10,0 mg L⁻¹.

Normalmente, os cloretos estão presentes em água doce em concentrações entre 1 e 100 mg L⁻¹, sua presença é normal em água doce e é devida à formação geológica, à natureza dos aquíferos subterrâneos. A existência contínua nos corpos d'água explica que não existe um processo biológico para remover o ânion devido ao alto custo envolvido. A gama de picos de cloreto nas águas dos rios pode ocorrer devido à variação dos períodos de seca e precipitação, embora a contaminação com esgoto possa aumentar o conteúdo em áreas antropogênicas¹³. De acordo com a Resolução CONAMA nº 357, este íon apresenta VMP para sua concentração de até 250 mg L⁻¹.

Os sulfitos estão presentes no ambiente devido ao ciclo do enxofre, que pode começar no solo, com os minerais comumente erosivos; essas rochas podem conter ânions sulfato ou sulfito. Esse processo aumenta a disponibilidade do íon para o meio ambiente, sendo absorvido por microrganismos e plantas, convertendo em compostos organossulfurados que serão absorvidos pela cadeia alimentar. Nas águas, a presença de sulfato está relacionada a atividades antropogênicas, como a contaminação por detergente com dodecil sulfato de sódio (SDS), além da drenagem da mina, que têm o efeito de aumentar o teor de sulfato e diminuir a acidez do meio. O conteúdo em águas doces é estabelecido pela Organização Mundial da Saúde, variando de 0 a 630 mg L⁻¹ nos rios.¹⁴ A Resolução CONAMA nº 357 estabelece um VMP de 250 mg L⁻¹.

O fosfato ocorre na natureza em três formas: ortofosfato, metafosfato e fosfato ligado organicamente e pode lixiviar para o ambiente devido à decomposição dos animais e plantas, como íons livres em sistema aquoso, delimitados quimicamente em solos e sedimentos ou mineralizados em rochas. Os ortofosfatos utilizados na agricultura como fertilizantes, a partir de resíduos residenciais, podem estar lixiviando as águas superficiais principalmente devido a tempestades; esses eventos associados à capacidade do solo para armazenar o fosfato podem aumentar a concentração dele nos corpos d'água ou nas águas subterrâneas. O conteúdo no sistema aquático de água doce pode causar problemas na disponibilidade de nutrientes, sendo nutriente limitante, os níveis naturais variam de 0,005 a 0,05 mg L⁻¹. O risco de eutrofização é menor se os níveis

estiverem abaixo da faixa¹⁵. A Resolução CONAMA n° 357 não estabelece VMP para fosfato, porém define valores máximos para fósforo total em três ambientes, lântico (0,020 mg L⁻¹), intermediário (0,025 mg L⁻¹) e ambiente lótico (0,1 mg L⁻¹).

O uso de ferramentas multivariadas de análise estatística para dados obtidos de espécies iônicas inorgânicas tem sido feito focando o monitoramento de metais em partículas do ar usando PCA (*Principal Component Analysis*),¹⁶ assim como para o monitoramento de cloreto, nitrato e sulfato em bebidas,¹⁷ para modelar a relação cátion-ânion no solo usando regressão multivariada.¹⁸ No tocante a estudos envolvendo a água como matriz, os trabalhos de destaque envolvendo o uso de PCA à análises de água, envolvem o monitoramento de parâmetros físico-químicos, dentre eles, as concentrações de nitrato, sulfato e fosfato em um rio na Turquia;¹⁹ parâmetros físico-químicos além de cloreto, nitrato, sulfato e fosfato na Índia;²⁰ destaca-se também o uso deste tratamento estatístico no tratamento de dados de parâmetros físico-químicos e concentrações de cloreto e sulfato no Iran.²¹

Assim, torna-se importante aliar esta ferramenta de tratamento de dados a resultados de análises mais específicas para os ânions poluentes inorgânicos na região Amazônica.

Como muitas populações amazônicas ainda têm o rio como principal fonte de consumo de água, este trabalho tem o objetivo de mapear três áreas antropogênicas do rio Tapajós, no baixo Amazonas, quanto à presença de espécies aniônicas indicativas de poluição antropogênica.

2. Material e Métodos

2.1 Coleta e preparo de amostras

A coleta das amostras foi realizada na região do baixo Amazonas, no oeste do estado Pará, entorno as cidades de Santarém (Latitude: 2° 26' 22" Sul, Longitude: 54° 41' 55" Oeste) e Itaituba (Latitude: 4° 16' 9" Sul, Longitude: 55° 59' 23" Oeste). A Figura 1 mostra os pontos de amostragem. Os locais de amostragem foram: a orla do município de Santarém-PA (OS) (região I), a região conhecida como Pajuçara (próximo ao aeroporto internacional de Santarém-PA) (PJ) (região II) e a orla do município de Itaituba-PA (OI) (região III) (Figura 1).

Em cada ponto de amostragem, foram coletadas 12 amostras de água, 6 pontos a montante (código UM) e 6 pontos a jusante (código UJ). A coleta foi realizada a uma distância



Figura 1. Locais de amostragem

de 10 m entre cada conjunto de pontos a montante e a jusante, a uma distância de 5 m do terreno, para não haver interferência da areia no processo de coleta. Assim, foram coletadas ao todo 36 amostras (todas armazenadas em tubos Falcon de 50 mL, previamente descontaminados com solução de HCl a 10% (v/v) e lavados com água deionizada).

Posteriormente, as amostras foram acondicionadas em uma caixa térmica a temperatura de 4° C e enviadas ao laboratório, onde foram filtradas em membranas de acetato e/ou éster de celulose (25 mm de diâmetro e 0,45 µm de diâmetro poroso). Todos os procedimentos relacionados à coleta das amostras seguiram as recomendações do Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimentos, comunidades aquáticas e efluentes líquidos e o *Standard methods for the examination of water and wastewater*.^{22,23} O preparo da amostra foi realizado de acordo com metodologia proposta por Kolotina e colaboradores.²⁴

2.2 Análise cromatográfica

Os reagentes utilizados foram: solução eluente, hidróxido de potássio (Berlim, Alemanha, Sigma-Aldrich®) gradiente de 3 a 43 mM; soluções padrão, NaNO₃, NaCl, KH₂PO₄ e K₂SO₄ (Berlim, Alemanha, Sigma-Aldrich®). Todas as soluções foram armazenadas sob refrigeração até o uso.

A técnica de cromatografia de íons foi utilizada em um sistema ICS 2000 DUAL (Dionex®, EUA). Para a identificação e quantificação dos íons em estudo, sendo a marcha analítica descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.²³

Utilizou-se cromatógrafo com válvula de injeção, amostrador de loop, pré-coluna AG19 2x50 mm, coluna de separação AS19 2x250 mm e supressor AERS 500 2 mm. Temperatura

compensada com 30°C para a coluna e 35°C para a célula de condutividade. O Fluxo de eluição foi de 0,3 mL/min, a pressão 6900 kPa, e o volume de injeção 25 µL (por amostrador AS-DV).

2.3 Análise estatística

Os resultados foram tratados com o teste de Tukey ANOVA (p <0,05) para verificar valores estatisticamente diferentes em um nível de significância. Uma análise exploratória multivariada não supervisionada foi realizada através da análise dos principais componentes com dados normalizados através de autoescalamento, utilizando duas componentes para explicar 63,2% da variância dos dados, sendo 38,1% na PC1 e 25,1% na PC2. A análise estatística foi realizada usando o software Minitab 14® (State College, Pensilvânia).²⁵

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os valores de calibração e recuperação obtidos para cada íon a ser determinado, cada valor de recuperação foi obtido para um conjunto de três grupos de amostras (N = 3).

A Tabela 2 mostra a concentração média (N = 3) dos ânions analisados e sua significância estatística determinada pelo teste de Tukey (p < 0,05).

Os resultados expressos na Tabela 2, mostram que apenas as concentrações de cloreto encontradas nas amostras apresentaram diferença estatisticamente significativa em relação as concentrações de nitrato, sulfato e fosfato. A distribuição desses conteúdos pode ser melhor visualizada na Figura 2 abaixo.

De acordo com a Resolução nº 020/1986 do CONAMA e considerando os usos atribuídos à água do rio Tapajós, esse tipo de água de

Tabela 1. Parâmetros de validação e calibração na determinação dos íons

	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³
Recuperação média (%)	91,9897	96,4590	98,2212	89,3566
Branco Fortificado (experimental) (mg L ⁻¹)	0,9951	1,0641	1,0400	1,0653
Branco Fortificado (teórico) (mg L ⁻¹)	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Recuperação do branco fortificado (%)	99,5100	106,4100	104,0000	106,5300
LOD (mg L ⁻¹)	0,0092	0,0239	0,0563	0,0174
LOQ (mg L ⁻¹)	0,0273	0,0734	0,1718	0,0533
r ²	0,999562	0,999894	0,999625	0,999311

Tabela 2. Concentração média (mg/L) dos ânions estudados

Amostra	Concentração de NO_3^- / (mg L ⁻¹)	Concentração de Cl^- / (mg L ⁻¹)	Concentração de SO_4^{2-} / (mg L ⁻¹)	Concentração de PO_4^{3-} / (mg L ⁻¹)
UJ1	0,164 ± 0,015 ^{aa}	1,65 ± 0,013 ^{ab}	0,396 ± 0,010 ^{aa}	0,570 ± 0,019 ^{aa}
UJ2	0,193 ± 0,022 ^{aa}	2,548 ± 0,017 ^{ab}	0,437 ± 0,015 ^{aa}	0,729 ± 0,020 ^{aa}
UJ3	0,151 ± 0,030 ^{aa}	1,203 ± 0,012 ^{ab}	< LOD	0,216 ± 0,011 ^{aa}
UJ4	0,183 ± 0,032 ^{aa}	4,944 ± 0,019 ^{ab}	< LOD	0,234 ± 0,042 ^{aa}
UJ5	0,240 ± 0,012 ^{aa}	1,668 ± 0,024 ^{ab}	0,349 ± 0,026 ^{aa}	0,183 ± 0,029 ^{aa}
UJ6	0,145 ± 0,010 ^{aa}	1,561 ± 0,015 ^{ab}	< LOD	0,221 ± 0,018 ^{aa}
UM1	0,121 ± 0,026 ^{aa}	2,522 ± 0,020 ^{ab}	0,991 ± 0,016 ^{aa}	0,56 ± 0,011 ^{aa}
UM2	< LOD	1,1 ± 0,011 ^{ab}	0,67 ± 0,021 ^{aa}	< LOD
UM3	0,095 ± 0,009 ^{aa}	0,584 ± 0,011 ^{ab}	0,664 ± 0,001 ^{aa}	0,380 ± 0,002 ^{aa}
UM4	0,228 ± 0,004 ^{aa}	4,589 ± 0,045 ^{ab}	0,655 ± 0,002 ^{aa}	0,897 ± 0,007 ^{aa}
UM5	0,238 ± 0,015 ^{aa}	1,880 ± 0,025 ^{ab}	0,443 ± 0,003 ^{aa}	0,403 ± 0,012 ^{aa}
UM6	0,265 ± 0,010 ^{aa}	7,125 ± 0,069 ^{ab}	0,539 ± 0,006 ^{aa}	0,870 ± 0,019 ^{aa}
UJ7	0,151 ± 0,003 ^{aa}	1,917 ± 0,054 ^{ab}	0,558 ± 0,001 ^{aa}	0,282 ± 0,003 ^{aa}
UJ8	< LOD	0,609 ± 0,050 ^{ab}	0,520 ± 0,017 ^{aa}	0,336 ± 0,023 ^{aa}
UJ9	0,188 ± 0,011 ^{aa}	2,057 ± 0,012 ^{ab}	0,445 ± 0,013 ^{aa}	0,355 ± 0,020 ^{aa}
UJ10	< LOD	3,613 ± 0,010 ^{ab}	0,499 ± 0,012 ^{aa}	0,264 ± 0,018 ^{aa}
UJ11	< LOD	23,918 ± 0,012 ^{ab}	1,759 ± 0,023 ^{aa}	< LOD
UJ12	< LOD	1,267 ± 0,011 ^{ab}	0,859 ± 0,022 ^{aa}	0,175 ± 0,021 ^{aa}
UM7	1,205 ± 0,050 ^{aa}	2,63 ± 0,054 ^{ab}	0,650 ± 0,010 ^{aa}	0,201 ± 0,012 ^{aa}
UM8	0,205 ± 0,069 ^{aa}	1,655 ± 0,015 ^{ab}	0,489 ± 0,012 ^{aa}	0,192 ± 0,003 ^{aa}
UM9	< LOD	4,451 ± 0,018 ^{ab}	0,465 ± 0,026 ^{aa}	0,362 ± 0,007 ^{aa}
UM10	< LOD	0,386 ± 0,023 ^{ab}	0,661 ± 0,004 ^{aa}	0,255 ± 0,011 ^{aa}
UM11	< LOD	< LOD	1,053 ± 0,012 ^{aa}	< LOD
UM12	< LOD	1,327 ± 0,069 ^{ab}	1,74 ± 0,017 ^{aa}	< LOD
UJ13	< LOD	15,35 ± 0,010 ^{ab}	0,29 ± 0,023 ^{aa}	< LOD
UJ14	< LOD	1,166 ± 0,011 ^{ab}	0,376 ± 0,024 ^{aa}	< LOD
UJ15	< LOD	1,166 ± 0,004 ^{ab}	0,376 ± 0,015 ^{aa}	< LOD
UJ16	< LOD	12,235 ± 0,021 ^{ab}	0,390 ± 0,069 ^{aa}	< LOD
UJ17	0,126 ± 0,011 ^{aa}	13,685 ± 0,010 ^{ab}	0,507 ± 0,004 ^{aa}	< LOD
UJ18	< LOD	17,116 ± 0,003 ^{ab}	0,406 ± 0,022 ^{aa}	< LOD
UM13	< LOD	30,523 ± 0,026 ^{ab}	< LOD	< LOD
UM14	0,163 ± 0,069 ^{aa}	22,591 ± 0,007 ^{ab}	0,337 ± 0,017 ^{aa}	< LOD
UM15	< LOD	4,549 ± 0,030 ^{ab}	0,217 ± 0,021 ^{aa}	< LOD
UM16	< LOD	3,083 ± 0,021 ^{ab}	0,258 ± 0,021 ^{aa}	< LOD
UM17	< LOD	9,747 ± 0,023 ^{ab}	0,355 ± 0,024 ^{aa}	< LOD
UM18	< LOD	5,229 ± 0,025 ^{ab}	0,235 ± 0,026 ^{aa}	< LOD
Média (mg L ⁻¹)	0,1128	5,8800	0,5164	0,2135
CV (%)	185,84	127,57	75,50	119,39
Faixa (mg L ⁻¹)	0 – 1,2050	0 – 30,5200	0 – 1,7590	0 – 0,8970

*Valores médios diferindo a segunda letra possuem significância estatística a 5%

**OM/J 1 a 6 pertencem ao ponto OS; OM/J 7 a 12 pertencem ao ponto PJ; OM/J 13 a 18 pertencem ao ponto OI

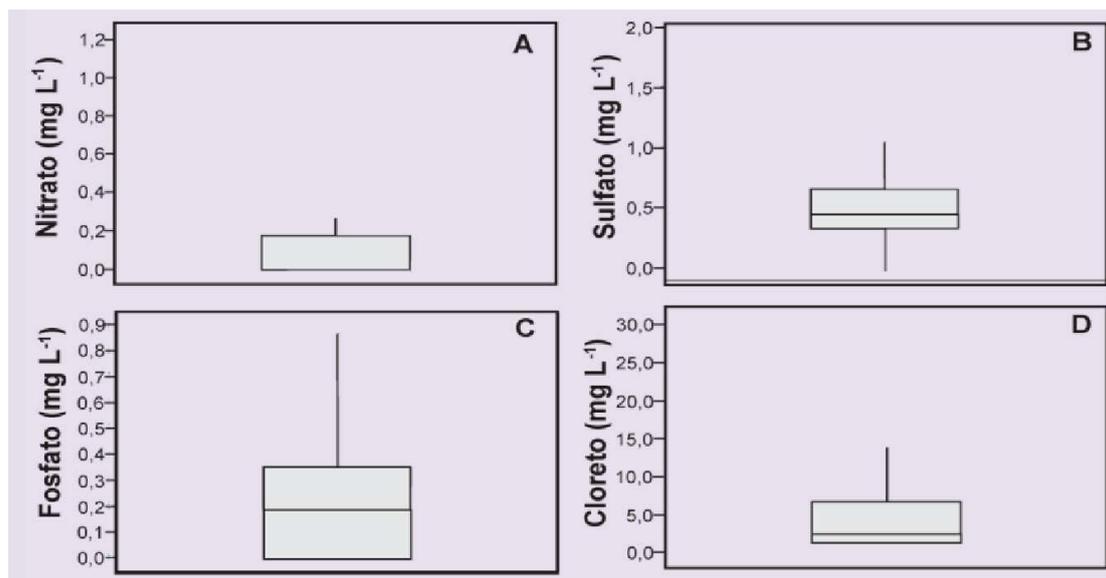


Figura 2. Distribuição do teor de ânions

superfície é classificado como “água doce, classe 2” e assim apresenta todos os usos mencionados na resolução, como recreação, agricultura e piscicultura para consumo humano.

Os níveis máximos de ânions estabelecidos nesta resolução são 10 mg L⁻¹ para nitrato, 250 mg L⁻¹ para sulfato, 250 mg L⁻¹ para cloreto e 0,025 mg L⁻¹ para fosfato total. Assim, todas as amostras apresentaram níveis de NO₃⁻, Cl⁻ e SO₄⁻² dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira, exceto os níveis de PO₄⁻³, que permaneceram dez vezes superiores ao máximo recomendado.

O maior coeficiente de variação foi obtido para os níveis de nitrato (185,84%), de acordo com a distribuição das concentrações apresentadas na Tabela 1 e na Figura 2 A, representando maiores discrepâncias entre os valores encontrados em relação ao teor médio. Segundo a Agência Europeia para a Segurança dos Alimentos, a concentração máxima a ser ingerida de nitrato é de 3,7 mg/dia. A média de ingestão de nitrato pelo consumo de alimentos varia de 30 a 130 mg/dia.²⁶ A presença de nitrato no meio pode potencializar sua redução a íons nitritos, que são os principais precursores de nitrosaminas, compostos orgânicos cancerígenos.

De acordo com os resultados obtidos para concentração de NO₃⁻, apesar de ainda abaixo do limite máximo estabelecido por norma, o ponto UM7 apresentou valor aproximadamente 10 vezes superior aos demais pontos (1,205 mg L⁻¹). Possivelmente isto deveu-se a amostra ter sofrido influência de gradientes de concentração do íon no

trecho de coleta do rio. Entretanto, este encontra-se de acordo com valores reportados em outros estudos, como valor médio em torno de 1,0 mg L⁻¹ para um estudo mundial realizado pela *American Public Health Association*; teores de nitrato variando de 2,5 a 3,5 mg L⁻¹ para alguns rios brasileiros como os da bacia do rio Paraná,²⁷ concentrações variando de 0,57 a 1,56 mg L⁻¹ no rio Siriri no estado de Alagoas²⁹ e, por fim, concentrações variando de 151,37 a 458,22 mg L⁻¹ em rios da bacia do Ribeirão Concórdia no estado de Santa Catarina.²⁸

A região I, que apresentou maiores concentrações de nitrato, apresenta algumas residências, cujo esgoto é possivelmente despejado no rio, de modo que o ponto de amostragem escolhido foi capaz de representar de ação antrópica nesta região.

A presença de nitrato está diretamente ligada às propriedades do solo e às chuvas da região, e quanto maior o índice de chuvas, maior a lixiviação.¹⁸ De acordo com relatório agroambiental da União Europeia sobre poluição por nitrato,³⁰ a presença desta espécie em rios deve-se principalmente a atividade agrícola, seguida pelo descarte de esgoto de áreas urbanas, podendo ainda sofrer influências de variações hidrológicas anuais.³⁰ O período de coleta das amostras foi seco, o que pode explicar a concentração encontrada no ponto de coleta UM7 devendo-se este provavelmente ao despejo de esgoto doméstico diretamente no rio, sendo menos provável como causa os processos de lixiviação desta espécie do solo.

As amostras UJ13 a UJ18 e UM13 a UM18 que se referem àquelas coletadas na fronteira do município de Itaituba-PA, apresentaram dez amostras com conteúdo não detectado para NO_3^- , sendo as duas concentrações encontradas apenas para os pontos UJ17 e UM14, sendo as concentrações $0,126 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,163 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. O fluxo do rio nessa região é bastante intenso além disto, os valores não encontrados na maioria das amostras nesta região possivelmente representam a presença de atividade microbiana.

Altos níveis de nitrato não foram quantificados em rios de regiões antrópicas da região amazônica. Entretanto, autores de outras regiões relataram a presença do íon em concentrações variando de $1,24$ a $2,32 \text{ mg L}^{-1}$ na água do rio e $3,83$ a $7,27 \text{ mg L}^{-1}$ na água do lago em uma região do estado de São Paulo.³¹ Verificou-se concentração do íon em regiões com corpos d'água próximos às regiões rurais, sendo encontrada concentração variando entre $2,9 \text{ mg L}^{-1}$ a $98,5 \text{ mg L}^{-1}$,³² mostrando que a presença de uso intenso de fertilizantes e disposição de esgoto nessas áreas pode agravar o conteúdo destes íons. Outras amostras de água foram analisadas e o teor de nitrato variou de $1,64 \text{ mg L}^{-1}$ a $43,3 \text{ mg L}^{-1}$.³³

O maior valor de concentração para o íon sulfato foi encontrado no ponto UJ11 ($1,7590 \text{ ppm}$), os maiores valores foram encontrados na região II (PJ, próximo ao aeroporto internacional de Santarém-PA). A faixa de concentração de $0,65 \text{ mg}$ a $0,34 \text{ mg L}^{-1}$ representou metade das amostras, elucidando o baixo coeficiente de variação observado para a quantificação de sulfato ($75,5\%$).

Apesar das concentrações encontradas neste trabalho encontrarem-se abaixo do limite máximo permitido, autores de pesquisas realizadas em diferentes localidades encontraram concentrações diferentes, e acima do permitido em legislação. As concentrações de íons sulfato em águas subterrâneas da região metropolitana da cidade de Recife-PE ficaram acima do valor máximo permitido (VMP) estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357, ou seja, 250 mg L^{-1} .³⁴ A determinação da presença de pesticida precursor de sulfato, o endossulfan sulfato, foi feita em amostras de água em Fátima do Sul, no estado do Mato Grosso do Sul,³⁵ mostrando a importância da determinação do ânion frente a possibilidade de contaminação de corpos d'água por pesticidas. Nas águas da bacia do rio Lajeado-

Tacongava, estado do Rio Grande do Sul, realizou-se estudo verificando a presença de agrotóxicos precursores para a liberação de sulfatos³⁶.

A presença de sulfato na água doce está inversamente relacionada à presença de nitrato, já que a concentração de nitrato diminui no meio, a concentração de sulfato pode aumentar dependendo das características químicas que o ambiente oferece, principalmente para o processo de redução do S^{-2} . A concentração de sulfato depende da acidez do ambiente, que quanto maior, menor a redução do íon, além do potencial de decomposição do solo.³⁵ Alto teor de sulfato tem sido relatado na caracterização da água do poço, variando de 102 a 398 mg L^{-1} de acordo com pesquisadores da Holanda³⁶. Assim relacionando-se com o presente trabalho pois a água de poço é usada para consumo assim como a água superficial do rio Tapajós estudada.

Os níveis de fósforo mostrados na Figura 2 C mostram a presença de uma amostra com conteúdo fora do intervalo em que a maioria do conteúdo é distribuído, com um valor médio de $0,897 \text{ mg L}^{-1}$. Os altos valores de fósforo, possivelmente ocorrem devido ao depósito de esgoto doméstico no rio, pois estão localizados na região limítrofe da cidade de Santarém (amostras UM/J 1 a UM/J 6). O fósforo presente em ecossistemas aquáticos possui origem em fontes naturais e artificiais, sendo um dos fatores naturais as rochas fosfáticas que podem estar presentes na drenagem do rio, além daquele resultante de material particulado presente na atmosfera, e resultante da decomposição de organismos alóctones.³⁷

Verifica-se que grande parte das demais amostras apresentam concentração entre 0 e $0,350 \text{ mg L}^{-1}$ (em torno de 50% inferior as encontradas nos dois pontos a montante região I). Cabe ressaltar que na região III este íon não foi detectado, em nenhum dos pontos amostrados entre 0 e $0,350 \text{ mg L}^{-1}$. Concentrações de fósforo total determinadas no rio Pomba no estado de Minas Gerais variaram de $0,025$ a $0,586 \text{ mg L}^{-1}$, podendo indicar estado de eutrofização do rio com tendência a hipereutrofização.³⁷

O fósforo em uso em atividades agrícolas provém de rochas fosfáticas, passando por um tratamento ácido gerando o superfosfato. A presença deste nas regiões alagadas com atividade agrícola de uso de fertilizantes tem sido verificada em solos de várzea da cidade de Santa Maria no

Rio Grande do Sul,²⁸ este aspecto é importante na região de estudo haja vista a presença de atividades agrícolas em regiões de várzea. A concentração de fósforo tem sido relacionada à falta de saneamento básico em áreas urbanas, sendo relatados níveis mais altos de fosfato na água, variando de 0,577 a 2,668 mg L⁻¹.³⁷

Os valores de cloreto apresentaram os maiores valores, o maior valor da amostra referente ao ponto PJ, com nível igual a 30,523 mg L⁻¹, outros valores considerados anômalos permaneceram entre 15 e 22 mg L⁻¹, a distribuição do teor de cloreto nas amostras apresentou o segundo maior coeficiente de variação dos parâmetros determinados (127,5%), evidenciando a alta variabilidade apresentada. Apesar dos altos valores, estes estão dentro do limite máximo estabelecido pela resolução nº 347 do CONAMA, que é de 250 mg/L para águas doces de classe 1. O conteúdo encontrado nos demais pontos amostrais variou de 1,282 a 6,651 mg L⁻¹. Também foram encontrados níveis próximos aos valores máximos, variando de 6 a 33 mg L⁻¹.³⁸

Alguns autores encontraram concentração de cloretos em amostras de água variando de 5,11 a 42,74 mg L⁻¹,³⁹ a presença de cloretos nos corpos d'água pode estar ligada a dissolução de minerais clorados e a ação antrópica por meio da descarga de esgoto doméstico ou industrial sendo comum encontrar concentrações entre 2 e 10 mg L⁻¹. A presença mais substancial de cloretos ocorreu em uma amostra do local de amostragem PJ, com uma concentração de 23,918 mg L⁻¹ e cinco pontos no local OI, com concentrações nos valores de 15,35 mg L⁻¹; 12,235 mg L⁻¹; 13,685 mg L⁻¹; 17,116 mg L⁻¹ e 30,523 mg L⁻¹, demonstrando a grande influência

da poluição urbana na orla da cidade de Itaituba.

As possíveis causas para a presença deste íon devem-se possivelmente a dissolução de rochas que contenham o íon e possam existir no solo do rio. Além disto, em períodos de estiagem os rios tendem a apresentar esta tendência de níveis do íon, no entanto, a contaminação por ação antrópica é a principal causa da presença deste íon. O uso de fertilizante rico em potássio na forma de cloreto de potássio também é uma causa a ser considerada para os níveis elevados de Cl⁻ haja vista que a presença de atividades agrícolas em regiões próximas ao rio é uma característica.^{40,41,42}

A distribuição das amostras de acordo com o local da coleta, a partir dos parâmetros quantificados, pode ser vista na Figura 3 abaixo, que mostra os gráficos de *scores* e *loadings* da análise de componentes principais realizada.

O gráfico A mostra que as amostras de PJ e OS apresentaram características químicas semelhantes em termos da concentração dos íons, o que pode ser explicado por estas regiões apresentarem o mesmo grau de contaminação pelos ânions por serem pontos de coleta com maior proximidade geográfica de acordo com a Figura 1. Pode ser visto na figura 3 A que três amostras do ponto PJ são diametralmente opostas ao ponto do OS, desta forma, suas composições em termos dos íons possuem valores inversos, ou seja, o aumento da concentração de um íon em um grupo de amostras representa sua diminuição no grupo oposto.

As variáveis com maiores pesos para a separação das amostras na primeira e segunda componente foram respectivamente as concentrações de Cl⁻ e PO₄⁻³, assim, os níveis destas espécies químicas foram responsáveis pela

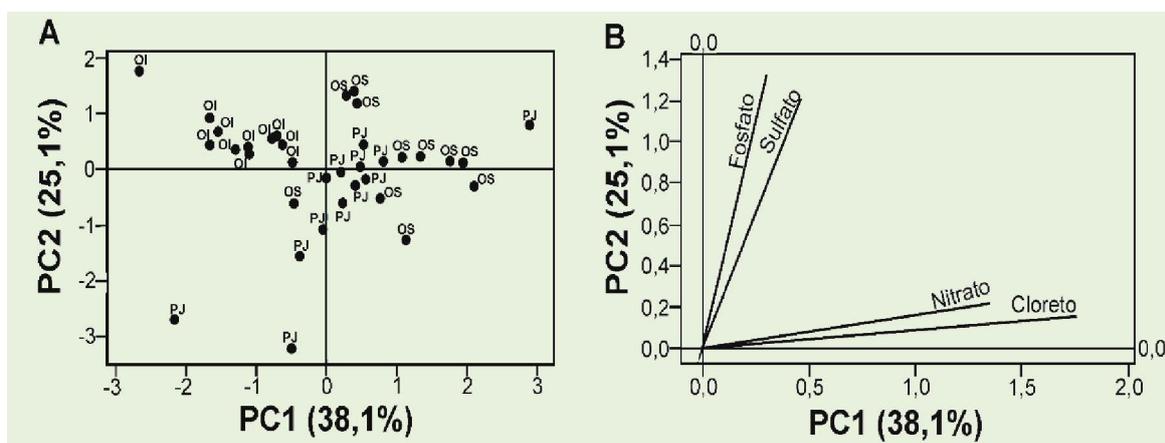


Figura 3. Gráficos de *scores* (A) e *loadings* (B) das amostras

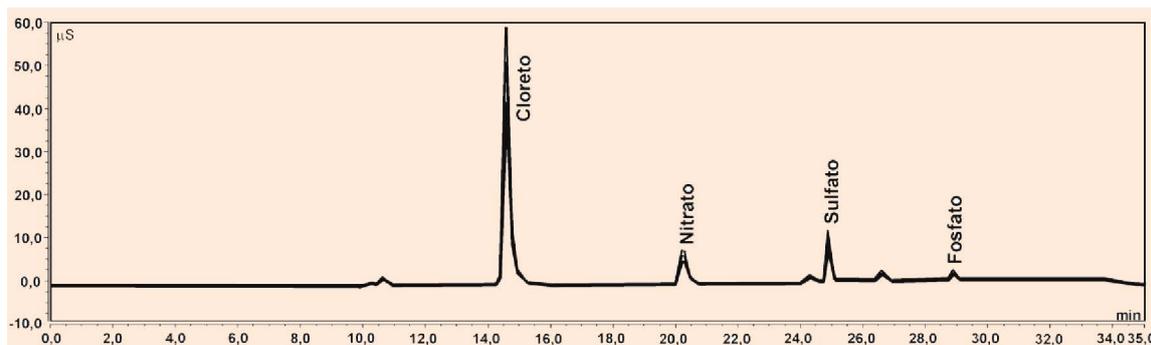


Figura 4. Cromatogramas sobrepostos de amostras

formação de grupos conforme a Figura 3 A mostra, por conseguinte os níveis de Cl⁻ foram responsáveis pela maior variância explicada dos resultados, pois apresentam maiores pesos na PC1 conforme o gráfico de *loadings* (Fig. 3 B), o que pode ser justificado pelos valores elevados e pela diferença estatística significativa das concentrações de cloreto nas amostras. De acordo com a Figura 3 B, que mostra os pesos dos parâmetros distribuídos em um mesmo quadrante, as amostras OS e PJ situadas neste quadrante apresentaram composição de íons semelhantes, sendo os pesos maiores para as amostras OS. Duas amostras PJ distribuíram-se distantes do agrupamento principal, assim possuem concentrações muito diferentes das demais e, portanto, são *outliers*.

As amostras OI não foram separadas pelos parâmetros quantificados, pois estão em um quadrante em que não se encontram nem uma variável determinada como mostram os gráficos A e B, formando um grupo isolado por não apresentarem similaridade de valores com os dos demais pontos, justificando-se por serem amostras de um ponto distante dos outros. A ordem crescente de influência de cada ânion quantificado para explicar a dispersão das amostras na Figura 3 A, de acordo com a distribuição dos pesos na Figura 3 B, é $SO_4^{-2} < PO_4^{-3} < NO_3^{-} < Cl^{-}$

Os cromatogramas sobrepostos das amostras analisadas são mostrados na Figura 4, sendo o pico correspondente ao respectivo ânion identificado em seu tempo de retenção característico.

4. Conclusão

Os parâmetros quantificados puderam distinguir as regiões amostradas, pela Análise de Componentes Principais, sendo efetivos para

o mapeamento da contaminação do rio pela presença dos ânions nas regiões de coleta, a influência de cada ânion quantificado para explicar a dispersão das amostras é $SO_4^{-2} < PO_4^{-3} < NO_3^{-} < Cl^{-}$. Todas as amostras apresentaram níveis de NO_3^{-} , Cl⁻ e SO_4^{-2} dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira, exceto os níveis de PO_4^{-3} , que permaneceram dez vezes superiores ao máximo recomendado.

O intenso movimento de embarcações na região, para o transporte de carga e passageiros, também pode influenciar os níveis encontrados, haja vista que dejetos característicos de esgoto doméstico também estão presentes nas embarcações e são possivelmente despejados diretamente no rio.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto Evandro Chagas.

Referências

- Lopes, L. G.; Amaral, L. A. Qualidade microbiológica e nitrato em águas minerais e de poços de Jaboticabal-SP. *Nucleus* **2008**, *5*, 1. [CrossRef]
- Alves, E. C.; da Silva, C. F.; Cossich, E. S.; Tavares, C. R. G.; Filho, E. E. S.; Carniel, A. Avaliação da qualidade da água da bacia do rio Pirapó – Maringá, Estado do Paraná, por meio de parâmetros físicos, químicos e microbiológicos. *Acta Scientiarum Technolpgy* **2008**, *30*, 1. [CrossRef]
- Silva, R. C. A.; Araujo, T. M. Qualidade da água do manancial subterrâneo em áreas urbanas de Feira de Santana (BA). *Ciência e Saúde Coletiva* **2003**, *8*, 4. [Link]

- ⁴ da Silva, A. C. R.; Celino, J. J.; Alva, J. C. R.; *Revista Virtual Química* **2016**, *20*, 20. [CrossRef]
- ⁵ Hansen, A. L.; Donnelly, C.; Refsgaard, J. C.; Karlsson, I. B. Simulation of nitrate reduction in groundwater – An upscaling approach from small catchments to the Baltic Sea basin. *Advances in Water Resources* **2018**, *111*, 58. [CrossRef]
- ⁶ Wakida, F. T.; Lerner, D. N. Non-Agricultural Sources of Groundwater Nitrate: A Review and Case Study. *Water Research* **2004**, *39*, 6. [CrossRef]
- ⁷ deFenricola, N. G. G.; de Azevedo, F. A. Níveis de chumbo e atividade da desidratase do ácido d-aminolevulínico (d-ALAD) no sangue da população da Grande São Paulo, Brasil. *Revista de Saúde Pública* **1981**, *15*, 8. [CrossRef]
- ⁸ Umezawa, Y.; Hosono, T.; Onodera, S. I.; Siringan, F.; Buapeng, S.; Delinom, R.; Yoshimizu, C.; Tayasu, I.; Nagata, T.; Taniguchi, M. Erratum to “Sources of Nitrate and Ammonium Contamination in Groundwater under Developing Asian Megacities. *Science of the Total Environment* **2009**, *407*, 3219. [CrossRef]
- ⁹ Hu, H.; Binley, A.; Heppell, C. M.; Lansdown, K.; Mao, X. Nitrogen cycles within the stream-to-riparian continuum under flood waves. *Advances in Water Resources* **2014**, *73*, 185. [CrossRef]
- ¹⁰ Baechler, S.; Croisé, J.; Altmann, S. Modelling coupled chemico-osmotic and advective–diffusive transport of nitrate salts in the Callovo-Oxfordian Clay. *Advances in Water Resources* **2012**, *49*, 76. [CrossRef]
- ¹¹ Ciparis, S.; Phipps, A.; Soucek, D. J.; Zipper, C. E.; Jones, J. W. Effects of environmentally relevant mixtures of major ions on a freshwater mussel. *Environmental Pollution* **2015**, *207*, 280. [CrossRef]
- ¹² Hansen, A. L.; Refsgaard, J. C.; Olesen, J. E.; Børgesen, C. D. Potential benefits of a spatially targeted regulation based on detailed N-reduction maps to decrease N-load from agriculture in a small groundwater dominated catchment. *Science of the Total Environment* **2017**, *595*, 325. [CrossRef]
- ¹³ College of the environment and life sciences. Disponível em: <<http://cels.uri.edu>>. Acesso em 10 de Outubro de 2019.
- ¹⁴ <http://www.enviroliteracy.org>. Acesso em: 10 outubro 2019.
- ¹⁵ <https://water-research.net>. Acesso em: 10 outubro 2019.
- ¹⁶ Yetimoğlu, E. K.; Ercan, Ö. Multivariate analysis of metal contamination in street dusts of Istanbul D-100 highway. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2008**, *19*, 1399. [CrossRef]
- ¹⁷ Lachenmeier, D. W.; Richling, E.; López, M. G.; Frank, W.; Schreier, P. Multivariate analysis of FTIR and ion chromatographic data for the quality control of tequila. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2005**, *53*, 2151. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁸ Hakamata, T. Multivariate analysis of anion-cation relationships in soil solution in a lysimeter experiment. *Soil Science and Plant Nutrition* **1983**, *29*, 429. [CrossRef]
- ¹⁹ Elipek, B. C.; Guher, H.; Oterler, B.; Divrik, M. T.; Mimioglu, P. A. Determining of water quality by using multivariate analysis techniques in a drinking/using water reservoir in Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin* **2017**, *8*, 5007. [Link]
- ²⁰ Giri, A.; Bharti, V. K.; Kalia, S.; Kumar, K.; Raj, T.; Chaurasia, O. S. Utility of multivariate statistical analysis to identify factors contributing river water quality in two different seasons in cold-arid high-altitude region of Leh-Ladakh, India. *Applied Water Science* **2019**, *9*, 26. [CrossRef]
- ²¹ Nosrati, K. Application of multivariate statistical analysis to incorporate physico-chemical surface water quality in low and high flow hydrology. *Modeling Earth Systems and Environment*, **2015**, *1*, 19. [CrossRef]
- ²² Brandão, C. J.; Guia nacional de coleta e preservação de amostras água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Brasília: ANA; 2011.
- ²³ American Public Health Association; *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 22th ed, American Public Health Association: Washington, 2012.
- ²⁴ Kolotilina, N. K.; Dolgonosov, A. M. Ion Exchange Sample Preparation for the Determination of Anions in Highly Alkaline Solutions by Ion Chromatography. *Journal of Analytical Chemistry* **2015**, *70*, 1322. [CrossRef]
- ²⁵ 1972-2003 Minitab Inc. Release 14.1. 2003.
- ²⁶ Ward, M. H.; Jones, R. R.; Brender, J. D.; Kok, T. M.; Weyer, P. J.; Nolan, B. T.; Villanueva, C. M.; van Breda, S. G. drinking water nitrate and human health: an updated review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2018**, *15*, 1557. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁷ Flores, E. L. M.; Campos, R. F.; Witceli, C.; Eyng, E.; Torquato, A. S.; Canan, C. Determination of anions for analysis of groundwater quality in the Medianeira city (PR). *Revista Águas Subterrâneas* **2017**, *31*, 292. [CrossRef]

- ²⁸ Pinheiro, A.; Kaufmann, V.; Schneiders, D.; Oliveira, D. A.; Albano, R. M. Concentrations and loads of nitrate and phosphate in the Ribeirão Concórdia river basin, Lontras, SC. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2013**, *17*, 86. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Gonçalves, A. A.; Cruz, M. A. S.; Amorim, J. R. A.; Aragão, R.; Mota, P. V. M.; *Resumo do VIII Encontro de Recursos Hídricos de Sergipe, Sergipe, Brasil*, 2015.
- ³⁰ Nosrati, K. Application of multivariate statistical analysis to incorporate physico-chemical surface water quality in low and high flow hydrology. *Modeling Earth Systems and Environment*, **2015**, *1*, 19. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Kanawade, S. M. *International Journal of Multidisciplinary Research and Development* **2015**, *125*, 2.
- ³² Tiso, M.; Schechter, A. N. Nitrate Reduction to Nitrite, Nitric Oxide and Ammonia by Gut Bacteria under Physiological Conditions. *PLoS One*, 2015, *10*, 1. [[CrossRef](#)]
- ³³ Melchert, W. R.; Rocha, F. R. P. A green analytical procedure for flow-injection determination of nitrate in natural waters. *Talanta* **2005**, *65*, 461. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Causse, J.; Thomas, O.; Jung, A. V.; Thomas, M. F. Direct DOC and nitrate determination in water using dual pathlength and second derivative UV spectrophotometry. *Water Research* **2017**, *108*, 312. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Alonso-Chamarro, J.; Bartroli, J.; Jun, S.; Lima, J. L. F. C.; Montenegro, M. C. B. S. M. Sequential determination of calcium and nitrate ions in waters by potentiometric flow injection. *Analyst* 1993, *118*, 1527. [[Link](#)]
- ³⁶ Lucassen, E. C. H. E. T.; Smolders, A. J. P.; Van Der Salm, A. L.; Roelofs, J. G. M. Water table fluctuations and groundwater supply are important in preventing phosphate eutrophication in sulphate-rich fens: consequences for wetland restoration. *Biogeochemistry* **2004**, *67*, 249. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Lamers, L. P. M.; Ten Dolle, G. E.; Van Den Berg, S. T. G.; Van Delft, S. P. J.; Roelofs, J. G. M. Differential responses of freshwater wetland soils to sulphate pollution. *Biogeochemistry* **2001**, *55*, 87. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Ali, D. S.; Faizullah, A. T.; Arab. J. Chem. 2012, *5*, 147.
- ³⁹ Nonato, E. A.; Viola, Z. G. G.; Almeida, K. C. B.; Schor, H. H. R. Tratamento estatístico dos parâmetros da qualidade das águas da bacia do alto curso do Rio das Velhas. *Química Nova* **2007**, *30*, 797. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Ganesh, S.; Khan, F.; Ahmed, M. K.; Velavendan, P.; Pandey, N. K.; KamachiMudali, U. Spectrophotometric determination of trace amounts of phosphate in water and soil. *Water Science e Technology* **2012**, *66*, 2653. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Medeiros, A. C.; Lima, M. de O.; Guimarães, R. M. Avaliação da qualidade da água de consumo por comunidades ribeirinhas em áreas de exposição a poluentes urbanos e industriais nos municípios de Abaetetuba e Barcarena no estado do Pará, Brasil. *Ciência e Saúde Coletiva* **2016**, *21*, 695. [[CrossRef](#)]
- ⁴² VanStaden, J. F.; Tlowana, S. I. Spectrophotometric determination of chloride in mineral and drinking waters using sequential injection analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2001**, *371*, 396. [[CrossRef](#)]